

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-113472

⑬ Int. Cl.⁴

C 09 D 7/12
C 09 C 1/48

識別記号

PSK
CMD
PBE

庁内整理番号

6845-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)5月2日

A-8319-4J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 カarbonブラック含有被覆組成物

⑯ 特 願 昭62-269268

⑰ 出 願 昭62(1987)10月27日

⑱ 発 明 者 谷 森 滋 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑲ 発 明 者 有 田 義 広 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

⑳ 発 明 者 川 村 清 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

㉑ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

㉒ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

カーボンブラック含有被覆組成物

2. 特許請求の範囲

1. ポリアミン(a)及び/又はポリアミン変性物
(b)の一種又は二種以上で処理されたカーボンブ
ラック(I)及びバインダー(II)を含有してなるカーボン
ブラック含有被覆組成物。

2. ポリアミン(a)がポリエチレンジアミンである
特許請求の範囲第1項記載のカーボンブラック含
有被覆組成物。

3. ポリアミン変性物(b)がポリエチレンジアミン
の変性物である特許請求の範囲第1項記載のカー
ボンブラック含有被覆組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はカーボンブラック含有被覆組成物に関
する。更に詳しくは、バインダー(II)溶液中にカー
ボンブラックが均一に分散されてなり、且つバイン
ダーとカーボンブラックの親和性にすぐれ、そ

のためフィルム、繊維等のプラスチック成型物や
金属等の表面に塗布した場合、安定な帯電防止性
と均一な着色性を有し、かつ耐摩耗性、耐熱性、
耐ブロッキング性、滑り性等にもすぐれた被覆物
を与えるカーボンブラック含有被覆組成物に関す
る。

〔従来の技術〕

従来から、フィルム、繊維等のプラスチック成
型物や金属等の表面に帯電防止性、着色性、耐摩
耗性、耐熱性、耐ブロッキング性、滑り性等を付
与するためにバインダー溶液中にその使用目的に
応じて選択された無機や有機充填剤を含有する被
覆組成物が塗布されている。なかでも、充填剤と
してカーボンブラック(以下CBという)を含有
する被覆組成物は帯電防止性にすぐれるためそ
の潜在的需用は多大であるが、通常のCBは被覆
組成物の液中での分散性やバインダーとの親和性
が悪いために、液の保存中にCBが沈降したり、
該被覆組成物をプラスチック成形物や金属の表面
に塗布した場合、目的とする帯電防止性、着色性、

耐摩耗性、耐熱性、耐プロッキング性、滑り性が安定して得られないという欠点を有している。

この問題に関し特開昭61-55158号には特定の樹脂を分散剤として使用する方法が、特開昭52-96505号には特定のCB存在下に重合性単量体を重合して得られるグラフト化CBを用いる方法等が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、これら方法のうちの前者は液中でのCBの分散性は多少改善が認められるものの、長期の保存での分散安定性の改良までには至らず、後者はグラフト化CBを製造するための工程が複雑で高コストであるにもかかわらず、グラフト化の効率は低く期待する程には分散性が改良されない。又、いずれの方法によっても得られる被覆組成物は帯電防止性、均一な着色性、耐摩耗性、滑り性等が不充分である。

〔問題点を解決するための手段および作用〕

本発明者らは上記現状に鑑み鋭意研究を重ねた結果、特定の樹脂で処理されたCBが被覆組成物

をもって処理できることにより得られた処理されたCBを用いて得られる被覆組成物は耐久性がより向上したものにできるので好ましい。

本発明においてCBの表面処理に用いるポリマー(A)のうちポリアミン(a)とは分子量200以上好ましくは300以上で、ポリアルキレンポリアミン部分を有するポリマーであり、アジリジン化合物を開環重合して得られるホモポリマー、コポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーである。例えば

① エチレンイミン、プロピレンイミンをそれぞれ単独重合して得られるポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、

② それらアジリジン化合物を共重合して得られるコポリマー、

③ 脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸とジエチレントリアミンとの重縮合反応物であるポリアミドポリアミンおよび更にアジリジン化合物をグラフト重合したポリアミドポリアミン、

④ ポリアルキレンオキシドとエピハロヒドリンとの反応物であるハロヒドリン末端ポリアルキレンオキシドにアジリジン化合物を付加重合して得られるブロックポリマー、

の液中での分散性やバインダーとの親和性に優れている結果、該処理されたCBおよびバインダーを含んでなる被覆組成物が長期の保存安定性を有し、該被覆組成物を各種プラスチック成形物や金属等の表面に塗布した場合に、優れた諸特性の被覆物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、

ポリアミン(a)及び/又はポリアミン変性物(b)(以下、両者をポリマー(A)と総称する)の1種または2種以上で処理されたCB(I)及びバインダー(II)を含有してなるCB含有被覆組成物に関するものである。

本発明におけるCBとは、コンタクト法、フーネス法、サーマル法等、通常公知の方法によって製造されたCBを使用できるが、特にCB表面上に官能基として $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $>C=O$ 等を含む~~CBを使用するに~~ものではない。本発明においてCBの処理に用いるポリマー(A)との親和性が特に優れているため、CBが均一にしかも高い割合で

ンとの反応物であるハロヒドリン末端ポリアルキレンオキシドにアジリジン化合物を付加重合して得られるブロックポリマー、等であり、中でもポリエチレンイミンが安価で工業的にも入手しやすく好適である。

又、ポリマー(A)のうちのポリアミン変性物(b)とはこれらポリアミン(a)から誘導される変性物のことであり、例えばポリアミンとエピハロヒドリンとの反応物、ポリアミンと α -オレフィンオキシドとの反応物、ポリアミンと脂肪族あるいは芳香族カルボン酸またはその無水物との反応物である部分あるいは全アミド化ポリアミン、ポリアミンとアルキルハライドとの反応物である部分あるいは全4級化ポリアミン、ポリアミンとアルキレンオキシドとの反応物であり、中でも前記した理由からポリアミンがポリエチレンイミンであるものが好適である。

本発明においてポリマー(A)で処理されたCBを得る方法は特に制限されず、例えばポリマー(A)とCBとを攪拌混合する方法やCBの存在下にポリ

マー(A)を合成する方法等によればよい。更に具体的には、例えば

(1) 1種以上のCBと1種以上のポリマー(A)とを、0℃～300℃、好ましくは20～250℃の温度条件下に攪拌混合して表面処理する方法、

(2) 適当な溶媒中で1種以上のCBと1種以上のポリマー(A)とを、0℃～300℃、好ましくは20℃～250℃の温度条件下に攪拌混合して表面処理する方法、

(3) 適当な溶媒中で1種以上のCBの存在下にエチレンイミンを開環重合し、必要により更に変性する方法

等を挙げることができるが、本発明においては以下の理由から(1)または(2)の方法によるのが好ましい。即ち、(1)または(2)の方法によれば、処理する際に二次凝集状態のCBが一次粒子又は一次粒子に近い状態まで解砕されるので得られるCBは粒子径が微細かつ均一である。又、予めポリマー(A)としておくために、分散に適した分子量のコントロールが容易である。その結果、(1)または(2)の方法に

ル重合体等のビニルエステル系樹脂；(メタ)アクリル酸エステル重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体等の(メタ)アクリル酸エステル系樹脂；スチレン重合体、スチレンブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のスチレン系樹脂；ポリ(ε-カプロラクタム)；アジピン酸とヘキサメチレンジアミンとの縮合体等のポリアミド系樹脂；テレフタル酸とエチレングリコールとの縮合体、アジピン酸とエチレングリコールとの縮合体等のポリエステル系樹脂；ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、カルボキシル変性ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン等のポリオレフィン系樹脂；セルロースアセート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース等のセルロース誘導体；その他アセタール樹脂等があげられる。これらの樹脂は市販品をそのまま使用してもよいし、又通常公知の方法によって合成したものを用いる事が出来る。

より処理されたCBを用いた被覆組成物は諸物性が特に優れたものである。

本発明において処理CBを得るに際し、CBとポリマー(A)との比率は制限ないが、CBの表面処理を均一に行い、CBと該ポリマー(A)とを強固に結合させ、得られた処理CBのバインダー(II)に対する分散性をより高めるために、CBと該ポリマー(A)の比率は重量比で100/1～100/1000とするのが好ましく、100/5～100/500の範囲とするのがより好ましい。

本発明におけるバインダー(II)とは、種々の基体に塗装することにより被膜を形成しうる熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は反応性樹脂であって、用途によりこれらの一種又は二種以上の混合物が使用される。熱可塑性樹脂としては平均分子量が1000～100万程度のものが好適に使用され、その具体例としては、例えば塩化ビニル重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体等の塩化ビニル系樹脂；酢酸ビニル重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-メタアクリル酸メチ

熱硬化性樹脂又は反応性樹脂は、被膜形成過程もしくは被膜形成後に加熱活性エネルギー線照射、乾燥その他の手段によって、付加反応、縮合反応等に起因した架橋構造を形成しうるものであり、具体的には例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂等のフェノール系樹脂；尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のアミノ系樹脂；各種アルキッド樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；熱硬化性アクリル系樹脂；イソシアナート基含有ポリエステル、イソシアナート基含有ポリエーテル等のウレタン変性樹脂；ポリアミン系樹脂；エポキシ樹脂等を挙げることができる。

上記バインダー(II)は塗装すべき基材への密着性や濡れ性、被膜に要求されるべき硬度、可塑性、耐薬品性、耐汚染性、耐候性等に応じて選択されるべきものであり、被覆組成物の使用目的を考慮して単独又は2種以上を組み合わせて用いる。

本発明のCB含有被覆組成物は前記特定のポリマーで処理されたCB(I)及びバインダー(II)を含有してなるものであり、その形態は、無溶剤型、溶

液型、分散型のいずれであってもよく、従来から公知の方法によって得ることができる。例えば、

- ① バインダー(Ⅳ)の適当な溶媒(例えば、水、アルコール、アセトン、トルエン等)の溶液に処理されたC B (I)をかく拌下に徐々に添加して混合する方法、
- ② バインダー(Ⅳ)の分散液に処理されたC B (I)を添加して混合する方法、
- ③ バインダー(Ⅳ)と処理されたC B (I)を混合後、適当な溶媒を加える方法、
- ④ 適当な手段により硬化しうる液状のバインダー(Ⅳ)と処理されたC B (I)とを混合する方法等を挙げることができる。

C B 含有被覆組成物中の処理されたC B (I)とバインダー(Ⅳ)の使用比率は特に限定されるものではないが、C B 含有被覆組成物の特性を十分に発現させしかも被膜としての性能を損なわないためにバインダー(Ⅳ)100重量部に対し処理されたC B (I)中に含まれるC B が1～300重量部、特に5～100重量部とするのが好適である。

プラスチック成型物、金属、木材、紙、無機材料等の基材の表面の保護や改質を目的とした塗装に好適に用いることができる。

【実施例】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。尚、例中の部は重量部を示す。

参考例1

ラボプラストミル(株)東洋精機製作所製)にC B としてMA-100R(三菱化成(株)製)20部および分子量30000のポリエチレンイミンであるエポミン⑤ SP-300(日本触媒化学工業(株)製)40部を仕込み、攪拌しながら100～200℃の温度で20分間混練処理した後冷却、粉碎して処理されたC B を得た。これを処理C B (1)とする。

参考例2

参考例1のポリエチレンイミンに替えて、分子量10000で陽イオン性塩基5.2ミリモル/gを含有するポリエチレンイミン・エピクロルヒドリン変性樹脂を用いた以外は参考例1と同様にして

本発明のC B 含有被覆組成物には、前記成分以外に効果をそこなわない範囲で従来から被覆用組成物に周知の添加剤が適宜配合されていてもよい。その様な添加剤としては、例えば金属石ケン、界面活性剤等の分散助剤、成膜助剤、帯電防止剤、消泡剤、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン等の無機充填剤、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、アミノ樹脂粉末等の有機充填剤が挙げられる。

【発明の効果】

こうして得られる本発明のカーボンブラック含有被覆組成物は前記処理されたC B (I)及びバインダー(Ⅳ)を含んでなり、処理されたC B (I)が被覆組成物の液中での分散性やバインダー(Ⅳ)との親和性に優れていることにより、長期の保存安定性がよく、しかも各種基材に塗布した場合に安定な帯電防止性と均一な着色性を有し、耐摩耗性、耐熱性、耐プロッキング性、滑り性等にも優れた被覆物を与えることができる。

従って、本発明のC B 含有被覆組成物は各種プ

処理されたC B を得た。これを処理C B (2)とする。

参考例3

SP-300(日本触媒化学工業(株)製)に塩素1モル当たりエチレンオキシド平均2モルを付加したポリエチレンイミン・エチレンオキシド変性樹脂30部とC B として旭フ60(旭カーボン(株)製)30部とをラボプラストミルを用いて、100～200℃で20分間混練処理した後、冷却、粉碎して処理されたC B を得た。これを処理C B (3)とする。

参考例4

SP-30010部、C B としてMA-600(三菱化成(株)製)20部及び純水70部の混合物を1mm径のガラスビーズを用いてダイノミル(株)シンマルエンタープライゼス製)にて湿式分散させ処理されたC B の水分散液を得た。これを処理C B (4)とする。

比較参考例1

C B としてMA-60020部及び純水80部の混合物を参考例4と同様の方法で分散させ、比較用

特開平1-113472 (5)

の未処理のCBの水スラリーを得た。これを比較CB (I)とする。

実施例1～3, 比較例1

飽和ポリエステル樹脂(商品名:バイロン-200、東洋紡織(株)製)をバインダー(II)として、参考例で得た処理CB (I)および未処理のCBを(表1)に示す配合で混合し、本発明および比較用のCB含有被覆組成物を得た。

得られたCB含有被覆組成物をシンナー(キシレン/メチルエチルケトン/酢酸ブチル/シクロヘキサノン=60/20/10/10)で希釈して、粘度16~17秒(フォードカップ#4)の黒色塗料とし、アルミ板にスプレーガンで乾燥後の膜厚が25μになるように吹き付け塗装し、常温乾燥して試験片とした。その試験結果を(表2)に示す。

また、試験方法については以下のようである。
着色性:塗膜の着色性が均一かどうか目視で評価した。○:均一、×:不均一や艶びけ。
光沢:60°での光沢を測定した。
密着性:1mm巾のゴパン目を100コ刻み、セロ

テープ圧着後、急激にはがした時の塗膜の残存状態を10点満点法で評価した。
10点:残存100%、9点:残存99%~90%、.....。

摩擦係数:ステンレスボールの動摩擦係数(3.3cm/sec時)μを測定した。

帯電防止性:表面電気抵抗を測定した。

耐摩耗性:学振式染色摩耗堅牢度試験機を用い、JIS L-108445B法に準じ、100往復させた後の摩耗状態を目視で評価した。
○:摩耗なし、×:摩耗あり

耐食性:ソルトスプレーテスト72時間後のクロスカット部からの錆の進行状態をmmで評価した。

(表1) 配合

		実施例1	2	3	比較例1
CB (I)	処理CB (1)	4.5			
	(2)		4.5		
	(3)			3	
	MA-100R				1.5
バインダー (II)	バイロン-200	30	30	30	30
	トルエン	30	30	30	30
	メチルエチルケトン (MEK)	10	10	10	10
	酢酸ブチル	20	20	20	20
	シクロヘキサノン	10	10	10	10

(表2) 試験結果

	実施例1	2	3	比較例1
着色性	○	○	○	×
光沢	84	83	83	75
密着性	10	10	10	8
摩擦係数	0.29	0.28	0.27	0.38

(表2)から明らかなように、本発明は分散性が良好で、均一な着色性があり、密着性、滑り性等に優れていることが判る。

実施例4、比較例2

塩ビ-酢ビ共重合体(商品名:400X-110A、日本ゼオン(株)製)、ポリウレタン(商品名:ニッポラン2301、日本ポリウレタン(株)製)、ポリイソシアネート(商品名:コロネートL 日本ポリウレタン(株)製)のMEK溶液にCBを(表3)に示す配合で混合し、本発明および比較用のCB含有被覆組成物を得た。

得られたCB含有被覆組成物をポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の膜厚が1.5μになるように塗布、乾燥して試験片とした。その試験結果もあわせて(表3)に示す。

特開平1-113472(6)

(表3) 配合および試験結果

		実施例4	比較例2
CB (I)	変性CB(3) 旭+60	60	30
バインダー	400X-110A	17	30
溶 液 (II)	ニッポン 2301	9	15
	コロネートL	14	25
	MEK	300	300
試験結果	帯電防止性(Ω/cm^2)	1.1×10^4	8.5×10^4
	摩擦係数	0.28	0.34
	耐摩耗性	○	×

(表3) から明らかなように、本発明は分散が良好で、帯電防止性、滑り性、耐摩耗性等に優れていることが判る。

実施例5～8、比較例3～4

エポキシエステル系の水分散樹脂(商品名:ア
フロソ5、日本触媒化学工業(株)製)にCBを
(表4)に示す配合で混合し、本発明および比較
用のCB含有被覆組成物を得た。

(表4) から明らかなように本発明のCB含有
被覆組成物は水媒体中でもCBの分散性が良好で、
塗膜は均一な着色性が得られ、光沢、密着性、耐
食性等に優れていることが判る。

得られたCB含有被覆組成物を亜鉛鋼板に乾燥
膜厚が30 μ になるように塗布、乾燥して試験片
とした。その試験結果を(表4)に示す。

(表4)

	処 理	実施例 5	6	7	8	比較例 3	4
CB(I)	変性CB(1)	3.6					
	"(2)		3.6				
	"(3)			2.4			
	"(4)				6		
	MA-600 比較CB(1)					1.2	6
バインダー (II)	アフロソ5	100	100	100	100	100	100
	ナフテン酸ニッケル	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	*サフィノール 104F	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
試験結果	着 色 性	○	○	○	○	×	×
	光 沢	95	94	95	93	90	91
	密 着 性	10	10	10	10	9	9
	耐 食 性	1~2	1~2	2~3	2~3	4~5	4

・2,4,7,9-テトラメチル-5-アジン-4,7
-ジオール 日信化学工業(株)製

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

特開平1-113472(7)

第1頁の続き

⑨Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
C 09 D 5/00	PPM	B-7038-4J
	115	
5/24	PQW	6845-4J
// C 08 K 9/04	CAH	
	KCP	D-6845-4J

⑫発 明 者 佐 野 禎 則 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内